

2/19/3

003695559

WPI Acc No: 1983-55541K/ 198323

XRAM Acc No: C83-054083

XRPX Acc No: N83-099966

Alkyl-aromatic polyimide(s) prodn. - by polycondensation of tetracarboxylic acid dianhydride and silylated aliphatic diamine

Patent Assignee: ALEKSEEVA S G (ALEK-I)

Inventor: VINOGRADOV S V; VYGODSKII Y A S

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
SU 790725	B	19830209				198323 B

Priority Applications (No Type Date): SU 2804848 A 19790727

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
SU 790725	B	3		

Abstract (Basic): SU 790725 B

Alkylaromatic-polyimides with an increased mol mass and regulated micro-structure are synthesised by two-stage polycondensation of tetracarboxylic dianhydride with silylated aliphatic diamines (II) in an equimolar relation. These polymers when pressed or cast under pressure produce strong rpd's. which retain their high electrical and mechanical properties under high temp. conditions. They are used in the electrical and radiotechnical industries. An example of (II) is N,N-bis-(trimethyl-silyl)- hexamethylene- diamine.

Homogenous and mixed alkylaromatic polyimides are prep'd. in two stages: first, at 0-25 deg. C tetracarboxylic- dianhydride is added to a soln. of silylated diamine and another diamine dissolved in dimethyl-formamide, dimethyl-acetamide; N-methyl-pyrrolidone; hexamethyl-phospho-triamide or another solvent. As the polyamido acid is formed in the soln. it is cyclised by the action, at 20-100 deg. C. of a mixt. of carboxylic acid anhydride or chloranhydride and bases e.g. amines, alkali metal formates or acetates or silazones or mixts. of tri:alkyl-halide-silanes of tertiary amines. Bul.3/23.1.83. (3pp)

Title Terms: ALKYL; AROMATIC; POLYIMIDE; PRODUCE; POLYCONDENSATION; TETRA; CARBOXYLIC; ACID; DI; ANHYDRIDE; SILYLATED; ALIPHATIC; DI; AMINE

Derwent Class: A26; X12

International Patent Class (Additional): C08G-073/10

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): A05-J01; A06-A00A

Manual Codes (EPI/S-X): X12-E02B

Plasdoc Codes (KS): 0004 0016 0020 0034 0038 0202 0204 0205 0224 0040 0043
0046 0049 0052 0226 0230 1285 1479 1485 1487 1727 2043 2064 2152 2155
2172 2318 2441 2459 2545 2548 2585 2600 2629 2669 2737

Polymer Fragment Codes (PF):

001 013 02& 038 04& 05- 06- 09& 09- 10& 10- 106 141 15& 151 16& 163 168
17& 206 208 228 229 262 27- 273 293 316 331 344 346 355 357 431 44&
456 476 504 506 541 551 567 575 583 589 623 627 684 687 689 725

BEST AVAILABLE COPY



Союз Советских
Социалистических
Республик



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

(11) 790725

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(61) Дополнительное к авт. свид.-ву -

(22) Заявлено 27.07.79. (21) 2804848/23-05

(51) М. Кл.³

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 23.01.83. Бюллетень № 3

С 086 73/10

Дата опубликования описания 09.02.83

(53) УДК 678.
.675(088.8)

(72) Авторы
изобретения

С.Г.Алексеева, С.В.Виноградова, Я.С.Выгодский, В.Д.Воробьев,
Р.Д.Кацерава, Е.И.Кисунько, В.В.Коршак, И.Я.Слоним,
П.М.Танункина и Я.Г.Урман

(71) Заявитель

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИМИДОВ

Изобретение относится к области синтеза полимидов, а именно, к синтезу алкилароматических полимидов. Эти полимеры перерабатываются прессованием, литьем под давлением и другими способами и дают прочные изделия, сохраняющие высокие механические и электрические характеристики в условиях высоких температур. Полимеры находят применение в электро- и радиотехнической промышленности.

Известен способ получения алкилароматических полимидов [1] реакцией дигидридов 3,3', 4,4' - дифеноксидетракарабоновой, 3,3', 4,4' - дифенилсульфонитетракарбоновой, пиromеллитовой и других тетракарбоновых кислот в диаминов, таких как гексаметилендиамин, октаметилендиамин и других, двухстадийной поликонденсацией через промежуточное образование полимидокислоты с ее последующей термической или химической поликонденсацией. Недостатком этого способа является то, что полимиды, полученные таким образом, имеют низкую молекулярную массу, что обусловлено побочной реакцией солеобразования между аминами и карбоксильными группами полимидокислот. Из-за низкой молекулярной мас-

2
лучении полимидов этим способом из-за происходящих при высоких температурах обменных реакций между аминогруппами и имидными шкалами затруднено регулирование микроструктуры сополимеров, т. е. практически исключается создание блоксополимидов.

Известен также способ получения алкилароматических полимидов [2] на основе дигидридлов тетракарбоновых кислот и алифатических диаминов, таких как гексаметилендиамин, октаметилендиамин и других, двухстадийной поликонденсацией через промежуточное образование полимидокислоты с ее последующей термической или химической поликонденсацией. Недостатком этого способа является то, что полимиды, полученные таким образом, имеют низкую молекулярную массу, что обусловлено побочной реакцией солеобразования между аминами и карбоксильными группами полимидокислот. Из-за низкой молекулярной мас-

BEST AVAILABLE COPY

сы такие полимеры характеризуются недостаточным уровнем прочности и термических свойств.

Целью данного изобретения является увеличение молекулярной массы полимера и регулирование микроструктуры конечного продукта.

Это достигается тем, что в реакции поликонденсации диангидрида тетракарбоновой кислоты используется силицированный алифатический диамин при эквимолярном соотношении исходных веществ.

В качестве силицированных алифатических диаминов применяют N, N' -бис(триметилсилил)-гексаметилендиамины, N, N' -бис(триметилсилил)-октаметилендиамины, N, N' -бис(триметилсилил)-декаметилендиамины, N^aN^b -бис(триметилсилил)-DS-лизин, N, N' -бис(триметилсилил)- α -лизин, N, N' -бис(триметилсилил)- ω -лизин и др.

Гомо- и смешанные алкилароматические полимеры получают в две стадии путем прибавления при температуре 0–25°C диангидрида тетракарбоновой кислоты к раствору силицированного диамина и другого диамина в диметилформамиде, диметилсульфате, N -метилпирролидоне, гексаметиленфортриамиде и других растворителях с циклизацией образовавшейся поликарбонатной кислоты, без ее предварительного выделения, при температуре 20–100°C в растворе под действием смеси ангидридов или хлорангидридов карбоновых кислот и оснований, например, третичных аминов, формиатов или ацетатов щелочных металлов, а также силициев, смесей триалкилгалоидосиликанов, третичных аминов.

П р и м е р 1. К раствору 1,59 г (0,005 моля) этилового эфира N^a, N^b -бис(триметилсилил)-DS-лизина в гексаметиленфортриамиде при постоянном перемешивании добавляют 1,09 г (0,005 моля) широмеллитового диангидрида в твердом виде. Перемешивание продолжают в течение 6 ч. К образовавшемуся густому раствору добавляют 1,58 г (0,05 моля) пиридина и 2,04 г (0,02 моля) уксусного ангидрида и нагревают при 150°C в течение 1 ч. Реакционный раствор охлаждают до комнатной температуры и выливают в воду. Вымытый полимер отфильтровывают, тщательно промывают водой и сушат. Выход 94%. $\eta_{\text{пр.}} = 0,67$ дL/g (в ГМФА, c=0,5 г/dL, t = 25°C).

П р и м е р 2. Синтез полимера осуществляют аналогично методике, приведен-

ной в примере 1, с той разницей, что вместо этилового эфира N^a, N^b -бис(триметилсилил)-DS-лизина используют этиловый эфир N^a, N^b -бис(триметилсилил)- α -лизин. Выход 95%. $\eta_{\text{пр.}} = 0,72$ дL/g в ГМФА, c=0,5 г/dL, t = 25°C.

П р и м е р 3. Синтез полимера осуществляют аналогично методике, приведенной в примере 1, с той разницей, что вместо этилового эфира N^a, N^b -бис(триметилсилил)-DS-лизина используют диэтиловый эфир N, N' -бис(триметилсилил)- α -лизин. Выход полимера 95%, $\eta_{\text{пр.}} = 0,68$ дL/g в ГМФА, c=0,5 г/dL, t = 25°C.

П р и м е р 4. При постоянном перемешивании в 10,2 г N -метилпирролидона растворяют 0,87 г (0,0025 моля) 9,9бис-(4-аминофенил)-флуорена и 0,65 г (0,0025 моля) N, N' -бис(триметилсилил)-гексаметилендиамина. В полученный раствор при t = +5°C вводят 1,55 г (0,005 моля) диангидрида 3,3' 4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты.

При этой температуре перемешивают реакционную смесь до полного растворения диангидрида. Перемешивание продолжают 5 ч при комнатной температуре. К образовавшемуся густому раствору добавляют 2,04 г уксусного ангидрида и 1,36 г пиридина. Реакционный раствор перемешивают при комнатной температуре в течение 10 ч и осаждают в воду. Вымытый полимер отфильтровывают, тщательно промывают водой и сушат. Выход полимера количественный. $\eta_{\text{лог.}} = 0,62$ дL/g в тетрахлорэтане, c = 0,5 г/dL, t = 25°C.

По данным ЯМР C¹³ – спектроскопии, полученный сополимер имеет блочное строение.

Полученное изобретение позволяет путем использования силицированного алифатического диамина исключить побочную реакцию солеобразования, регулировать микроструктуру смешанных полимеров, т. е. дает возможность получать блок-околичники и соответствующие статистические сополимеры, что позволяет целенаправленно регулировать их тепло- и термостойкость, а также растворимость полимеров и обеспечивает получение высокомолекулярных полимеров – $\eta_{\text{лог.}} = 0,6$ –1,0 дL/g (при t = 25°C и c = 0,5 г/dL), в то время как для полимеров, синтезированных с использованием несилицированных диаминов $\eta_{\text{лог.}}$ не превышает 0,2–0,3 дL/g.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Способ получения алкилароматических полинимидов поликонденсацией дивингидрида тетракарбоновой кислоты и алифатического дивинилов, о г л и ч а ю щ и й с я тем, что, с целью увеличения молекулярной массы и регулирования микроструктуры конечного продукта, в качестве алифати-

ческого дивинина используют силиконизированный алифатический дивинил.

Источники информации,

- принятые во внимание при экспертизе
1. Авторское свидетельство СССР № 565045, из. С 08 Г. 73/10. 1977.
 2. Английский патент № 898651, изл С ЗР, опублик. 1962 (прототип).

BEST AVAILABLE COPY

Составитель Л. Платонова

Редактор Е. Зубнетова Техред Т. Магочка Корректор У. Пономаренко

Заказ 10778/7

Тираж 492

Подписьное

ВНИИПП Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ЛПП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4

THIS PAGE BLANK (USPTO)